

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平2-229297

⑫ Int. Cl.

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)9月12日

D 21 H 17/63
B 01 J 13/00
D 21 H 17/28
17/37

D 6345-4C

7003-4L D 21 H 3/66
7003-4L 3/38
7003-4L 3/28

101

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全12頁)

⑭ 発明の名称 製紙における保持/排水剤としてのポリシリケート微細ゲル

⑮ 特 願 平1-240491

⑯ 出 願 平1(1989)9月16日

優先権主張 ⑰ 1988年9月16日 ⑱ 米国(U S) ⑲ 245,184

⑳ 1989年8月7日 ㉑ 米国(U S) ㉒ 388,967

⑳ 発 明 者 ジョン・デレク・ラシ アメリカ合衆国、デラウェア州 19805, ウイルミントン、エス・バンクプロフト・パークウェイ 910

㉓ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート 1007
アンド・カンパニー

㉔ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

製紙における保持/排水剤としての
ポリシリケート微細ゲル

2. 特許請求の範囲

(1) パルプを含有する水性紙ファーマッシュが形成されると共に乾燥されるタイプの製紙プロセスにおける保持性及び排水性を改良する為の方法であって、上記紙ファーマッシュの乾燥重量に基づいて少なくとも約0.001 wt%の水溶性陽イオンポリマーと組合わせて、アルカリ金属シリケートの部分ゲル化により形成された水溶性ポリシリケート微細ゲルが上記パルプに添加されることを特徴とする方法。

(2) 上記水溶性陽イオンポリマーが、陽イオン染料、陽イオンブア及び陽イオンポリアクリリミドからなる群から選択される請求項(1)記載の方法。

(3) 上記パルプに対して、上記水溶性ポリシリケート微細ゲルが、上記紙ファーマッシュの乾燥

重量に基づいて約0.001 - 1.0wt %の量添加される請求項(2)記載の方法。

(4) 上記ポリシリケート微細ゲルが、各々が少なくとも約1000nm²/gの表面積を有する粒子の集合体からなる請求項(3)記載の方法。

(5) パルプを含有する水性紙ファーマッシュが形成されると共に乾燥されるタイプの製紙プロセスにおいて、排水性及び帯電保持性を改良する為、上記紙ファーマッシュの乾燥重量に基づいて約0.001 - 1.0wt %の水溶性ポリシリケート微細ゲルと、上記紙ファーマッシュの乾燥重量に基づいて、少なくとも約0.001 wt%の水溶性陽イオンポリマーと、が上記パルプに同時に添加されることを特徴とする改良方法。

(6) 上記ポリシリケート微細ゲルがアルカリ金属シリケートの部分ゲル化により形成されると共に、各々が少なくとも約1000nm²/gの表面積を有する粒子の集合体からなる請求項(5)記載の方法。

(7) 上記水溶性陽イオンポリマーが、陽イオン

特開平2-229297 (2)

澱粉、陽イオンゲル及び陽イオンポリアクリルイミドからなる群から選択される請求項(5)記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は製紙に関し、特に、繊維ウェブ若しくはシートを形成する為、水中のパルプ懸濁液及び繊維充填剤がワイヤ若しくはネット上に展開されると共に水が除去される方法に関する。より具体的には、本発明は、有機ポリマーと共に陰イオンポリシリケート微細ゲルを添加し、パルプ及び充填剤微粒子を凝集させ、脱水工程中、脱水が容易で微粒子の保持性が良好で、従って、製紙プロセスの生産性及び歩留りの両者を高める技術に関する。

〔発明の背景及び要約〕

ウェット-エンド(wet-end)排水性及び微粒子保持性を改良する為の多くの付随的なシステムが従来技術中に開示されている。上記システムは、ポリマー、ポリマーの組合わせ、及びコロイド状

シリカと組合わされたポリマーの使用を含む。上記従前のシステムは現在用いられている最も効率的なもの内の幾つかであるが、付随的な部分にコストの削減及び実績の改良をしなければならないという継続的な必要性が存在する。

本発明は、保持及び排水剤として、最も一般的にはSIO₂が3.8重量部に対してNa₂Oが1重量部の形を有する、ナトリウムポリシリケートのようなアルカリ金属シリケート若しくはポリシリケートの部分的ゲル化により形成されるポリシリケート微細ゲルを用いる。典型的コロイド状シリカと対比して「活性」シリカとして言及される上記微細ゲルは、3次元ネットワーク及びチェーン中に配座された、例えば1nmの、非常に小さな粒子の集合体からなる。これらは典型的には、通常1000m²/gより大きな非常に大きな表面積を有し、自然若しくは人工源から引出された陽イオンポリマーと共に製紙プロセスにおいて用いられている。

ポリシリケート微細ゲルは、ナトリウムポリシ

リケート溶液に開始剤を添加することにより最も容易に形成される。開始剤はゲル化プロセスを開始させ、もし完成が許容されるならば、溶液の全凝固をもたらす。ゲル凝固時間、即ち一旦開始されてから起きる全凝固の為の時間は、数秒から数か月の範囲をとることができ、pH、シリカの濃度、温度、及び中性塩の存在等の種々の要素に依存する。商業的な適用の為、短いゲル凝固時間が望ましい。一旦開始されると、望ましくは約1vol% SIO₂、若しくはそれ未満にポリシリケート溶液が希釈されることにより停止される際に、ゲル凝固時間の約5-95%の間、ゲル化が進行することが可能となる。

このように形成されたポリシリケート微細ゲルは、水溶性陽イオンポリマー、望ましくは陽イオン澱粉、陽イオンゲル(guar)、陽イオンポリアクリルアミドと組合わされると、良好な保持及び排水剤を構成することが見出だされている。

〔従来の技術〕

米国特許第2,217,488号は、生水の処理におい

て、凝集剤としてのポリケイ酸若しくは活性シリカの初期の使用を開示している。メリル及びボルトンによる「Activated Silica, a New Engineering Tool」(Chem. Eng. Progress 1, [1947], 27)は、製紙工場の白水の為の凝集剤及び、製紙機械のヘッドボックスに添加された時の繊維及び充填剤微粒子の為の保持剤としての活性シリカの使用を求めている。陰イオン活性シリカと陽イオンポリマーとの併用については何等言及されていない。

米国特許第2,224,927号及び同第2,253,978号は、耐火繊維接着への適用における、無機繊維の凝集剤としてのコロイド状シリカ及び陽イオン澱粉の併用を開示する。使用されるコロイド状シリカの量は、製紙への適用におけるよりも遥かに大きく、即ち、繊維接着への適用においては製品の18-20重量%で、これに対して製紙への適用においては約1重量%である。繊維接着において、凝集を導く条件は回避され、これに対して製紙においては凝集は添加時の望ましい結果である。

米国特許第4,888,150号は、ストック成分の保

特開平2-229297(3)

特性を改良する為に凝縮ストックに添加されるか、或いは汚染問題を減少させると共にストック成分値を回復する為に白水に添加される為の、コロイド状シリカ及び陽イオン凝縮からなるバインダ組成を開示する。本特許第4,388,150号は、コロイド状シリカはポリケイ酸を含む種々の形態をとることが可能であるが、コロイド状の形態のシリカの使用が最も良好な結果をもたらすことを教示している。この特許は、ポリケイ酸自体は望ましくないこと、及び貯蔵において安定性の低下がないことを教示している。

ポリケイ酸のある貯蔵若しくは時効は望ましいことが見出されている。ポリケイ酸の水溶液の完全なゲル化は回避されるべきで、何故なら、一旦ゲル化されると、溶液は保持及び排水剤として使用する為の用途が殆どなくなるからである。ポリケイ酸の貯蔵若しくは時効はシリカ凝縮ゲルの形成を導き、これは、種々の陽イオンポリマーと共に使用されると、保持及び排水剤システムを提供し、上記システムは、多くの場合、従来の技術

のコロイド状シリカ／陽イオン凝縮により提供されるものより優れ、少なくとも等価である。

【要約】

次の書「The Chemistry of Silica (John Wiley & Sons, NY., 1979)」において、アール、ケイ、イラーは、174-176頁及び225-234頁で、ポリケイ酸の非常に小さな粒子の3次元集合体からなる微細ゲルの形成及びポリケイ酸のポリマー化を記載している。上記微細粒子はまた「活性シリカ」の用語が付けられ、親の単量体ポリケイ酸から識別されると共に、商業的に通常遭遇するコロイド状ケイ酸溶液若しくはコロイド状シリカから識別されている。ゾル中の微細ゲルはゾル中のコロイドを抽出する為に通常使用される光散乱のような技術では容易に抽出することができない。同様に凝縮ゲルはゾルから遠心力によっては容易に分離されない。アール、ケイ、イラーによれば、上記引用のテキストの231頁において、微細ゲルの3次元ネットワーク中におけるシリカ粒子濃度、微細ゲルの間折率、及び微細ゲルの密度は同値ソ

ルの中では同じであるとしている。

活性シリカの製造及び水の飽和におけるその使用の別の方法は、ジュイムス、グー、ペイルの「Soluble Silicates (Reinhold Publishing Co., NY., 1960)」の第2巻に記述される。この情報源及び発行文献を読むと、ポリシリケート凝縮ゲルは下記のように製造されるであろうことが示唆される。

(1) アルカリ金属シリケートの水溶液は、酸交換樹脂(acid exchange resin)、無機酸、並びに硫酸及び酢酸のような有機酸により酸性化される。ポリケイ酸微細ゲルが形成されるように、約pH2-10.5にシリケートが酸性化された後、溶液の貯蔵若しくは時効が通常必要となる。時効時間は、第1にpH及びシリカ濃度に依存する。pH3-4で4-5wt%のシリカを含有する溶液にとっては多分非常に短いであろう時効期間後、微細ゲルの更なる成長の維持によりこれを安定させる為、溶液が約1wt%シリカ若しくはそれ未満に希釈される。

(2) アルカリ金属シリケートの水溶液は、例えばオルトホウ酸ナトリウム(borax)、重硫酸ナトリウム、重クロム酸カリウム、重硫酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、二酸化炭素、二酸化硫黄、及び塩素のような酸性塩及びガスにより酸性化される。硫酸アンモニウム、硫酸アルミニウム、塩化銅2族及び塩化第1族等の弱塩の酸性塩及び強酸もまた使用可能であろう。

(3) 同族金属のアルカリ金属塩がアルカリ金属シリケートの水溶液に添加される。上記塩の例は、アルミン酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、亜鉛酸ナトリウム、クロム酸カリウム、バナジン酸カリウムである。これらの塩はシリケート溶液のアルカリ性を減じず、ゲル化及びシリカ微細ゲルの形成プロセスを開始させる。

(4) ある有機化合物がアルカリ金属シリケートの水溶液に添加される。上記有機化合物は水溶性で、通常有機化合物の加水分解の結果として、シリケート溶液の部分的酸性化に少なくとも影響できることが望ましい(必須ではないが)。上記

特開平2-229297 (4)

化合物の例は、有機酸無水物、アミド、ラクトン、ニトリル、及びスルホンである。より具体的には、例えば、夫々、こはく酸無水物、アセトアミド、酢酸エチル、ブチロラクトン、プロピオニトリル、及びプロパンスルホンである。より安定な有機化合物の場合、加水分解及び最終ポリシリケート微細ゲル形成に効果をもたらす為、混合物の加温が必要となるであろう。

上記の方法は、原理的に、製紙に有用なポリシリケート微細ゲルの形成に使用可能である。しかし上記方法の多くは、コスト、安全性、環境基準を考慮した時、殆ど商業的な実用性がない。例えば、バナジウム塩は高価で、また危険な塩素はできれば使用を避けたい。同様に、製紙工場の白水の中への中性性クロム塩の放出は望ましくない。商業的な見地から、本発明に従う、ポリシリケート微細ゲルの調製のための単純且つ最も経済的な方法は、ナトリウムポリシリケート溶液を通常の酸で酸性化するか、或いはアラム、ホウ酸ナトリウム若しくはアルミン酸ナトリウムのようなゲル開

始剤をナトリウムポリシリケート溶液に添加することによる。

本発明の実施において、重量部で1:3.3の比のNa:O:SiO₂を含む市販の入手可能なナトリウムポリシリケートの溶液を用いることが望ましい。これらは通常28-30wt%の濃度のシリカを含んで供給される。ポリシリケート微細ゲルの調製の為、上記市販の溶液は先ず第1に、微細ゲルの形成開始の為に適した特定の調製方法、及び使用開始剤の濃度の両者に適当な濃度まで希釈されなければならない。例えば、酢酸による酸性化により微細ゲルを形成する為、約0.1-6wt%の濃度のシリカが最も有用であることが見出されている。しかし、これに反してアール、ゲイ、イラーは上記引用のテキストの288頁で、硫酸を用いると、12wt%までのSiO₂を含有するナトリウムポリシリケートの溶液が酸性化可能であることを教示している。しかしもし、ホウ酸ナトリウムのような弱酸性材料が開始剤として使用されたとすると、いかなるシリケート濃度も使用可能

である。但しここで、上記混合物のゲル凝固時間が、完全なゲル凝固が生じる前にポリシリケート微細ゲルの希釈及び安定化を許容する為に十分長いものと仮定する。ポリシリケート微細ゲルの安定化は、望ましくは約1wt% SiO₂、若しくはそれ未満まで希釈することにより得られる。

ポリシリケート微細ゲルの調製において、希釈によりゲルが安定化される前に、陰子チェーン及び3次元ネットワークの形成の為の十分な時間が得られるように留意することが重要である。この時間は、操作の特定態様により変化するであろうが、強い非水溶性の固まりが形成される時間（ゲル凝固時間）の約5-95%、望ましくは10-90%となる。次級の希釈で同量の水溶液が得られるとすると、ポリシリケート溶液自体の増加される粘性は特に制限的なものではない。実際上、ゲル凝固時間は可能な限り短いほうがよい。シリケート溶液と、望ましくはまた酸液である開始剤とを混合し、次に十分な微細ゲル形成に必要な短い保持時間において混合物を希釈することが最も便利で

ある。

このようにして製造されたポリシリケート微細ゲルは一般的に、保持/排水への適用において、類似の商業的適用において現在使用されているコロイド状シリカと同じくらい活性であることが見出されている。多くの例において、上記ポリシリケート微細ゲルの組合わせは低粘度において良好な改良された性能を提供することが見出され、これは望ましい商業的な対象物となる。ポリシリケート微細ゲルはまた市販のコロイド状シリカに対してコスト上の利点を提供し、同故なら、これらは製紙工場で容易に製造可能で、従って、製品輸送コストを削減することができるからである。

製紙プロセスにおいて、本発明のポリシリケート微細ゲルは自然若しくは人工紙から得られた陽イオンポリマーと共に使用される。最も有用なこれらのポリマーは、陽イオン澱粉、陽イオンア、及び陽イオンポリアクリルアミドで、製紙に対するこれらの適用は全て従来技術に開示されている。

特開平2-229297(5)

他の陽イオンポリマーもまたポリシリケート微細ゲルと共に使用可能で、单独若しくは陽イオン澱粉、陽イオングア及び陽イオンポリアクリルアミドに添加される。上記陽イオンポリマーの例は、ポリエチレンイミン、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、アクリルアミドと2-メチルアクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドとのコポリマー、アミン-エピクロヒドリン縮合製品、及びジカルボン酸でポリアミンを縮合し、次にエピクロヒドリンでプレポリマーを更に反応させることにより得られる陽イオン澱粉強度樹脂である。陽イオン澱粉は、低コスト及び紙に乾燥強度を付与するという利点を有する点で、特に有用である。低強度があまり重要でない時は、他のポリマーの使用が有利となろう。

使用される陽イオン澱粉は、コーン澱粉、芋澱粉、麦澱粉及びタピオカ澱粉のような全ての一般的な澱粉澱粉材料から得られるが、通常芋澱粉が本発明の粒の爲の最も望ましい陽イオン化製品を付与する。陽イオン化は、3-クロロ-2-ハ

イドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドのような試薬を用いた商業的な製造により可能で、澱粉の置換程度が約0.001-0.2（即ち、約0.01-2.0 wt%、重水/澱粉）の間で変化する陽イオン澱粉が得られる。重水の置換程度が約0.03（即ち、約0.25 wt%）の陽イオン澱粉が最も頻りに使用されている。

使用において、紙ファーマニッシュの乾燥重量の約0.001-1.0 wt%（0.02-20 lb/t（ポンド/トン））の量のポリシリケート微細ゲルが使用され、これと共に、紙ファーマニッシュの乾燥重量の約0.001-3.0 wt%（0.03-60 lb/t）の範囲の量の陽イオンポリマーが使用される。同成分の上記以上の量の使用は可能であるが、通常利益のある効果はなく、コストの増大をまねく。望ましい添加率は、ポリシリケート微細ゲルについては約0.03-0.4 wt%（1-8 lb/t）で、これと共に約0.5-1.6 wt%（10-20 lb/t）の陽イオン澱粉が使用されるか、陽イオングア及び陽イオンポリアクリルアミドの場合は0.001-1.0 wt%（0.02-20 lb/t）

が使用される。

ポリシリケート微細ゲル/ポリマーの組合わせは紙ファーマニッシュに約pH 4-10の広い範囲で使用可能であるが、より中性及びアルカリ性ファーマニッシュが最良の結果の爲に望ましい。紙ファーマニッシュは種々の木パルプ及び紙機充填剤からなる。従って、漂白されたクラフトパルプ、熱機械的、化学熱機械的及び碎木パルプが、無機充填剤としての二酸化チタン、軽質若しくはグラウンド炭酸カルシウム及びクレイと共に使用される。下記の例にあっては、本発明に係るポリシリケート微細ゲルを澱粉及び有用化するための種々の方法が例示される。

例

製紙におけるポリシリケート微細ゲルの効用を示す為、カナダ標準水度試験における排水性能が先ず測定された。水度試験からの白水の汚濁度の測定は、上記システムによるパルプ及び充填剤微粒子の保持性を一時にした測定を模倣した。ブリット ダイナミック ドレイネージ ジャー

（Britt Dynamic Drainage Jar）における微粒子保持性の測定もまたなされた。近似の従来技術と比較した効用を示す為、BMA-Cという市販のコロイド状シリカのサンプルとの比較が行われた。この製品は、保持/排水剤システム「Compore 11」の1成分からなり、ジョージア州マリエッタのProcomp, Inc. により米国内で製紙において使用されると共に販売されている。上記コロイド状シリカは、約0.5 nmの粒子直径及び500-550 m²/gの表面積を有し、これは、コロイド状シリカを使用する保持/排水剤の最適な範囲のものとして米国特許第4,588,180号に開示される。

各例において、同一の混合条件及び成分の添加順序が維持された。望ましい方法は、陽イオンポリマーが上記ファーマニッシュに先ず添加され、続いてポリシリケート微細ゲルが添加されることであることが見出された。この順序は、遅延の添加よりも通常優れた性能を付与することが見出されたが、上記逆の順序（ポリシリケート微細ゲルが先ず添加される）も使用可能で、或いは、各

特開平2-229297 (6)

材料の添加を分割することも可能である。全ての混合はブリット ジャー内で300rpmの設定で攪拌され、且つ下記のタイムシーケンスにより行われた。

(1) ファーニッシュがブリット ジャー内添加され、15秒間攪拌された。

(2) 次に陽イオンポリマーが添加され、15秒間攪拌された。

(3) 次にポリシリケート微細ゲル若しくはコロイド状シリカが添加され、15秒間攪拌された。

(4) 次にブリット ジャーが微粒子保持性調定の為に排水されるか、或いは、排水性調定の為にカナダろ水度試験保持キャップにその内容物が移された。

例1

この例は、単純なポリケイ酸の性能をポリケイ酸微細ゲルのそれと比較している。市販のコロイド状シリカ、BMA-Oの性能との比較もまた含まれる。

この例で用いられている単純なポリケイ酸は、

種々のシリカ製品の試験は全て、ファーニッシュの乾燥重量で20lb/lの一定装荷量において、ファーニッシュに添加された陽イオン澱粉と共になされた。陽イオン澱粉はBMB-S190で、これはProcoapからその「Compozil」システムの為に販売されている、約0.03の重量置換度を有する芋澱粉である。表1が結果である。

表1
排水性測定
ろ水度(m)

lb/l SiO ₂ 装荷量	コロイド 状シリカ	単純ポリ ケイ酸	ポリケイ酸 微細ゲル
1	420	395	480
2	440	395	450
4	485	400	530
8	530	400	520
16	590	430	510

表1から、単純な非凝固ポリケイ酸はファーニッシュの排水性を改良する上で殆ど活性を示さな

かった。しかし、微細ゲルポリケイ酸は、少なくとも市販のコロイド状シリカと同様な良好な全体的な活性を示し、商業的に望ましい1-4lb/lのSiO₂の低使用量においてはむしろ増分強化された活性を示している。

この例は、単純な非凝固ポリケイ酸はファーニッシュの排水性を改良する上で殆ど活性を示さな

比較試験の為、0.8 wt%密度のアルカリ性微粒子紙ファーニッシュを用いて、カナダ標準ろ水度測定がなされた。懸濁ソジッドは70wt%漂白パルプ(70%硬木、30%軟木)及び80wt%重質炭酸カルシウムからなった。pHは8.0であった。

例2

この例は、ポリシリケート微細ゲルの形成の為の開始剤としての製紙用アラムの使用を示す。

4 wt% SiO₂を含有する300 gのナトリウムポリシリケート溶液に対して、ウエアリング ブレンド(Varieg bleeder)内における高攪拌下で、ビベットから、10wt%アラム[硫酸アルミニウムA1₂(SO₄)₃・14H₂O]が75ml添加された。この混合物は、pH8.8で、微粒子白沈殿を含有する乳白色溶液が得られるように、1分間攪拌された。一部は直ぐに0.125 wt% SiO₂まで希釈された(微細ゲル2A)。別の部分は、20分放置後に0.125 wt% SiO₂まで希釈された(微細ゲル2B)。ストック溶液の脱脂は20分後に完

特開平2-229297(7)

全にゲルとなった。ポリシリケート微細ゲルの上記2つの溶液は例1で記述されたものと類似の態様で排水性能が試験された。図2に結果が示される。

表2
排水性測定

lb/i SiO ₂ 装荷量	ろ水度 ml		
	コロイド 状シリカ	ポリシリケート微細ゲル 2A	2B
2	440	450	420
4	485	520	490
8	530	530	560
10	500	485	540

表2のろ水度値は、両微細ゲルにより得られた排水性が、コロイド状シリカの市販サンプル、特に一般的に使用される4-8 lb/iの範囲と少なくとも同程度であったことを示している。

例3

表3
排水性測定

lb/i SiO ₂ 装荷量	ろ水度 ml	
	コロイド 状シリカ	ポリシリケート 微細ゲル
1	415	450
2	435	490
4	470	545
8	545	530
10	580	465

商業上望ましい4-8 lb/i SiO₂の低装荷量において、ポリシリケート微細ゲルはコロイド状シリカゾルの性能を超えた。ポリシリケート微細ゲルの最適な性能は4 lb/iで得られ、これに対してコロイド状シリカは8 lb/iであった。

例4

この例はポリシリケート微細ゲルの調製のための開始剤として、硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)を用いた2つの手順を例示する。

微細ゲル4A

この例は、ポリシリケート微細ゲル形成のための開始剤としてのボラックス(オルトホウ酸ナトリウム10水塩、Na₂B₄O₇・10H₂O)の使用を示す。

5 wt% ボラックス溶液 66 g に対して、高粘度下で、3.75 wt% SiO₂ を含有する40 g のナトリウムポリシリケート溶液が添加された。混合後、この混合物は時効するように放置された。8 分後、一部は0.125 wt% SiO₂ まで希釈された。残りの非希釈部分のゲル凝固時間は23 分であった。排水性測定が上記希釈微細ゲルについて、例1と類似のアルカリ性ファーニッシュにおいてなされた。しかし、使用された陽イオン顔料は、イリノイ州デカターのA. B. Staley Mfg. Co. から得られた「Silak (商標) 400」という陽イオン半凝粉のサンプルであった。全試験において凝粉の装荷量は再び20 lb/iであった。表3にその結果が示される。

5 wt% SiO₂ を含有する50 g のナトリウムポリシリケートに対して、良好な攪拌下で、約15秒に亘って、5.2 wt% 硫酸ナトリウムを含有する30 g の溶液が添加された。上記混合物は放置された。4 時間後、上記混合物は幾分粘性を有するようになり、次に排水剤としての評価のために0.125 wt% SiO₂ まで希釈された。

微細ゲル4B

5.5 wt% SiO₂ を含有する64 g のナトリウムポリシリケートに対して、良好な攪拌下で、約15秒に亘って、10 wt% 硫酸ナトリウムを含有する48 g の溶液が添加された。上記混合物は放置された。約3.5 時間後、これは非常に強いゲルとなった。この強いゲルは350 g の水を含有するウェアリング ブレンドに移され、適んだ溶液が得られるように、高速で約2 分間混合された。次にこの溶液は排水剤としての評価のために0.125 wt% SiO₂ まで更に希釈された。

カナダ様標準ろ水度測定は、例1と類似のアルカリ性ファーニッシュにおける種々の装荷量におい

特開平2-229297 (8)

て陽微細ゲルを用いてなされた。全試験は201b/lの装置でBMB S-190の陽イオン交換粉を用いてなされた。

表4

lb/l SiO ₂ 装荷量	排水性測定 ろ水度 ml		
	コロイド 状シリカ	ポリシリケート微細ゲル 4A	4B
2	440	430	420
4	485	540	515
8	530	595	590
10	500	585	500

上記陽微細ゲルは大幅に強化された排水性能を示しているように見られる。

例5

この例はポリシリケート微細ゲル形成の開始剤として、アルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) を使用している。

1	415	450
2	435	495
4	470	565
8	545	580
10	580	570

上記ポリシリケート微細ゲルはコロイド状シリカよりも大幅に良好な性能を示した。

例6

この例はポリシリケート微細ゲル形成の開始剤としてのクロム酸カリウム (K_2CrO_4) の使用を示す。

クロム酸カリウム溶液 (5 vol% K_2CrO_4 、71.6g) が、良好な条件下で、10 vol% SiO_2 を含有し且つ予め84.4gに希釈された25gのナトリウムポリシリケート溶液に対して添加された。上記混合物は均質するように攪拌された。これは1.5分でゲルとなった。第2の調製は混合の2.5分後にサンプルされ、0.125 vol% SiO_2 まで希釈

10 vol% SiO_2 を含有する1.5gのナトリウムポリシリケート溶液が水で80gに希釈された。この溶液に対して、ゆっくり且つ良好な攪拌下で1.0 vol%の Al_2O_3 を含有する20gのアルミン酸ナトリウム溶液が添加された。使用されたアルミン酸ナトリウムは、ジョージア州アトランタのVining Industriesから得られた市販の濃縮液体の凝結物である。上記混合物は攪拌なしに5分間静置され、そしてサンプルがとられた。上記サンプルは評価の為、0.125 vol% SiO_2 まで希釈された。非希釈部分は14分後にゲルとなった。例1と類似のアルカリ性ファーニッシュがポリシリケート微細ゲル及び201b/l BMB S-190陽イオン交換粉の種々の組合わせのろ水度を測定する為に使用された。表5にその結果が示される。

表5

lb/l SiO ₂ 装荷量	排水性測定 ろ水度 ml	
	コロイド 状シリカ	ポリシリケート 微細ゲル

された。排水性試験がまた例1の装置と類似の条件下でなされた。表6にその結果が示される。

表6

lb/l SiO ₂ 装荷量	排水性測定 ろ水度 ml	
	コロイド 状シリカ	ポリシリケート 微細ゲル
4	485	470
8	530	540
10	500	550

上記ポリシリケート微細ゲルはコロイド状シリカに相当する性能を示した。

例7

この例は pH 4.5 及び pH 6.0 の酸性ファーニッシュにおいて陽イオン交換と組合わせた時のポリシリケート微細ゲルの使用を示す。

先ず6 vol% SiO_2 を含有するナトリウムポリシリケート溶液を脱イオン化することにより6 vol%

特開平2-229297 (9)

%のポリケイ酸溶液が調製された。上記ポリシリケート溶液は、約14inの「Dowex (商標)」50W-X8 [H⁺] ポリスチレンスルホン型イオン交換樹脂で満たされた、直径1.5 inのガラス柱を造られた。約80 ml / 分の流速は、ポリケイ酸溶液の出物のpHを約pH2.8に維持するように調整された。約800 mlの生成物を収集した後、一部は1 vol% SiO₂まで希釈され、放置された。上記生成物の残部はちょうど2日後過後にゲルとなった。

1週間放置後、1 vol% SiO₂溶液の一部は、一方はpH6で他方はpH4.5の2つの酸性ファーニッシュにおいて排水性試験の評価をする為、更に0.125 vol% SiO₂まで希釈された。時効後のポリケイ酸微細ゲルの表面積は、「G. V. Sears, Anal. Chem. 28 (1956)」の1981頁の測定手順を用いて、1078 m² / gと測定された。排水性試験の為、使用されたファーニッシュは0.3 vol%の密度で、70 vol% 漂白クラフトパルプ (70% 硬木、30% 軟木) 及び「Klondyke (商標)」ク

レイからなり、適当なpHに調整された。「Klondyke (商標)」クレイは、ニュージャージー州エダソンのEngelhard Corporationの製品である。ポリケイ酸微細ゲルは、ニューヨーク州ニューヨークのStein, Hall and Co. Inc.から入手した「Jaguar (商標)」C13陽イオンゲアガムと共に使用された。全試験はグアの濃荷量4 lb/lでなされた。表7にその結果が示される。

表7

排水性測定

	ろ水度 m.l			
	pH4.5 フェーニッシュ		pH6.9 フェーニッシュ	
lb/l SiO ₂	204F	3129441	204F	3129441
経荷量	4145	445	475	475
0	445	445	475	475
4	435	440	420	420
8	420	470	450	470
12	495	520	475	530

SiO₂ / lSiO₂ の濃荷量において、BMA-0

陽イオンゲアの組合わせに対比して、ポリケイ酸微細ゲル/陽イオンゲアの組合わせの排水性において大幅な改良が見られた。上記改良はpH4.5及びpH6.9の両ファーニッシュにおいて生じた。

例8

この例は、ポリケイ酸微細ゲルのサンプルを用いた、微粒保持性測定並びに、ろ水度及び白水汚濁度測定を報告する。

ポリケイ酸微細ゲルストック溶液は「Dowex (商標)」50W-X8 [H⁺] イオン交換樹脂を用いて、4 vol% SiO₂を含有する300 gのナトリウムポリシリケート溶液をpH3までバッチで脱イオン化することにより調製された。ポリケイ酸は1 vol%まで希釈され、時効の為に放置された。調製されたようにこの表面積は、上記ジーダブリュ・シアーズの測定方法を用いて1187 m² / gと測定された。約18時間の放置後、上記表面積は1161 m² / gまで値に減少した。微粒ゲルは、カナダ標準ろ水度及びブリット ジャー微粒

子保持性試験における両性能の為に試験された。

試験の為、例1で使用されたものと類似のファーニッシュが使用された。ろ水度試験の為のファーニッシュの密度は0.3 vol%で、微粒保持性試験の為の密度は0.5 vol%である。ろ水度試験において、排水白水の汚濁度がまた微粒保持性の別の指標として測定された。全試験はBMB S-190 陽イオン微粒2015/lの存在下においてなされた。表8及び表8Aに結果が示される。

表8

排水性/汚濁度測定

	ろ水度 m.l / 汚濁度 NTU 単位	
	コロイド	ポリケイ酸
経荷量	快シリカ	微細ゲル
0	410/151	410/151
2	450/119	525/55
4	500/85	555/41
8	550/41	510/68
12	525/44	500/95

特開平2-229297 (10)

表8から、上記ポリケイ酸微細ゲルは、排水性及び底汚濁度から判断した微粒子保持性の両面において、市販のコロイド状シリカの最適な性能に匹敵することが分かる。更に、商業的な見地から最も望ましいことは、上記微細ゲルは上記最適値に41b/lという低投荷量で製造し、即ち、市販のシリカに必要な81b/lのたった半分となる。

表8A

微粒子保持性測定(ブリット ジャー)

投荷量	%微粒子保持性	
	コロイド状シリカ	ポリケイ酸微細ゲル
0	28.6	28.5
2	43.4	43.4
4	45.1	57.9
8	57.9	51.5
12	51.8	44.8

表8Aの結果は表8の結果を明確にすることが分かる。即ち、微細ゲルを用いた微粒子保持性の

最適値は、市販のコロイド状シリカに必要な投荷量のたった半分の投荷量で達成できる。

例9

この例は、2つの別のポリシリケート微細ゲルを用いて得られる微粒子保持値と、コロイド状シリカを用いて得られる保持値とを比較する。

使用されたポリシリケート微細ゲルは、例4の経液で開始された微細ゲル4A及び例5のアルミン酸で開始された微細ゲルにおけるように調製された。比較用のコロイド状シリカはBMA-Oで、また全ケースにおいて使用されたポリマーはBMB 9-190 陽イオン凝粉で投荷量は201b/lである。全テストは標準のブリット ジャー装置及び前述の手順を用いて行われた。使用されたファニーッシュはpH8.0のアルカリ性で、例1のそれと類似のメイクアップがなされた。

表9

微粒子保持性

%微粒子保持性

投荷量	コロイド ポリシリケート		
	状シリカ	経液	アルミン酸
0	38.6	23.6	88.8
2	40.8	43.3	49.7
4	40.7	44.2	70.7
8	60.9	78.0	72.7
12	82.5	69.4	35.9

コロイド状シリカに対する上記2つのポリシリケート微細ゲルの改良された性能は上記データから容易に分かるであろう。

例10

この例は、ポリケイ酸微細ゲルと陽イオンポリアクリルアミドとの組合わせ使用により得られる改良を示す。100%幹木のファニーッシュが使用された。

8.5 wt%密度のファニーッシュは100%石砕木(50%硬木/50%軟木)から調製された。電解質をシミュレートする為、上記ファニーッシュに対

して、0.68g/lの無水硫酸ナトリウムが添加された。pHは5.7である。先ず0.3 wt%密度に希釈され、「Hyperfloc(商標)」CP-905 陽イオンポリアクリルアミドが徐々に増量するように添加された後、カナダ標準ろ水度測定がファニーッシュの濃度の部分に対して行われた。上記の材料はフロリダ州タンパのHychem Inc. から入手した。これは 18×10^6 の分子重量平均を有すると共に、20-30wt%陽イオンを有した。陽イオンポリアクリルアミドの0、1、2、4及び61b/lの投荷において、夫々、390、420、420、430及び433 mlのろ水度が測定された。

コロイド状シリカと、ポリケイ酸微細ゲルとの性能を比較する為、41b/lの一定投荷の「Hyperfloc(商標)」CP-905 Hが選択された。上記ポリケイ酸微細ゲルは1wt%SiO₂溶液で、これは、pH3.5まで脱イオン化すると共に、4wt%SiO₂を含有するナトリウムポリシリケートの溶液を希釈することにより6日早く調製された。コロイド状シリカはBMA-Oであっ

特開平2-229297 (11)

た。表10にその結果が示される。これらはまた、ろ水度試験からの白水排水における汚濁度測定を含む。

表10

排水性／汚濁度測定

ろ水度 ml / 汚濁度 NTA 単位

lb/t SiO ₂	コロイド	ポリケイ酸
装置量	状シリカ	微細ゲル
0	436/13	430/13
2	436/14	470/9
4	450/13	520/8
8	483/16	596/8
12	475/16	585/8

上記ポリケイ酸微細ゲル／陽イオンポリアクリルアミドの組合わせに関し、ろ水度及び微粒子保持性（白水の汚濁度の減少から）の両面において、改良された性能が見られる。

例11

このpHは11.22から10.61に減少した。上記混合物は放置され、そして約18分後、凝縮ゲルの形成が見られた。第2の類型の調製は、昇価用のポリシリケート微細ゲルを提供する為に0.125 wt% SiO₂へ希釈する前に12分間放置するようになった。

微細ゲル11C

（開始剤としてこはく酸無水物）

こはく酸無水物（2.6 g）が攪拌された4 wt% SiO₂を含有する200 gのナトリウムポリシリケート溶液に添加された。上記無水物は5分間の攪拌の後に溶解し、pHが10.22に低下した。更に放置したところ、上記混合物は約75分後に凝縮ゲルを形成した。第2の調製は、45分の放置後に0.125 wt% SiO₂へ希釈され、ポリシリケート微細ゲル溶液が提供された。

上記11A、11B及び11Cは、例1と類似のアルカリ性ファニーッシュにおける白水汚濁度による測定として、ろ水度及び保持性能が評価された。全評価は2016/1のBMB S-190陽イオン微細

この例は、ポリシリケート微細ゲルの形成における種々の有機成分の使用を示す。

微細ゲル11A

（開始剤としてガンマーブチロラクトン）

6 ml（8.72 g）のガンマーブチロラクトンが、攪拌下において、4 wt% SiO₂を含有する200 gのナトリウムポリシリケートに添加された。上記混合物は放置され、そして約70分後凝縮ゲルの形成が見られた。このpHは10.87であった。この調製は次に反復され、サンプルがとられ、65分放置の後、非常に緩いゲルを形成した時点で希釈された。上記緩いゲルは攪拌により容易に溶解し、0.125 wt% SiO₂を含有するポリシリケート微細ゲルを提供した。

微細ゲル11B

（開始剤としてアセト酢酸エチル）

10 ml（10.2 g）のアセト酢酸エチルが、攪拌下において、4 wt% SiO₂を含有する200 gのナトリウムポリシリケートに添加された。上記混合物は最初凝ったが、1分間以内に過ぎ通った。

の存在下においてなされた。市販製品との比較のためのサンプルは前述のコロイド状シリカBMB-A-Oであった。

表11

有機開始微細ゲル

ろ水度 ml / 汚濁度 NTA 単位

lb/t SiO ₂	装置量	11A	11B	11C
0	400/183	400/162	400/163	400/162
2	470/188	420/101	480/101	460/90
4	525/82	490/53	560/87	550/84
8	643/40	580/24	580/40	385/33
12	520/50	570/40	550/44	470/40

表11の結果から、高ろ水度値（改良された排水性）及び排水された白水の低汚濁値（改良された微粒子保持性）により証明されるように、上記ポリシリケート微細ゲルはコロイド状シリカに対して一般的に改良された最適な結果を付与することが分かる。

特開平2-229297 (12)

例12

この例は、上記例で示された幾つかのポリシリケート微細ゲルの表面積を報告する。

上記例で示された幾つかのポリシリケート微細ゲルが再調製され、前述のシアーズ測定方法の改良方法を用いてこれらの表面積の測定がなされた。調製後、各ポリシリケート微細ゲルは約0.75wt% SiO_2 と等量の濃度まで希釈された。次に200 gの部分が室温でpH3.5までバッチ脱イオン化され、過剰研粉が濾過され、150 gの濾液がシアーズ手順に従って表面に固定された。pH3.5への脱イオンによりそれ自体で酸を発生するホウ酸塩及びクロム酸塩のような開始剤を用いて形成されたポリシリケート微細ゲルの場合、開始剤から発生された酸のため、開始剤だけのブランク測定を行うことにより補正する必要がある。表12に表面積の測定結果が示される。

使用開始剤	例番号	微細ゲル 表面積 m^2/g
ホウ酸塩	3	998
鉬酸塩	4	1480
アルミン酸塩	5	1125
重クロム酸塩	6	1065

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦

表12

ポリシリケート微細ゲルの表面積

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.